

分子对称性与振动光谱选律

辛厚文 编著

安徽科学技术出版社

分子对称性与振动光谱选律

辛厚文 编著

安徽科学技术出版社

1982.2 合肥

责任编辑 朱玉衡

封面设计 陈乐生

分子对称性与振动光谱选律

辛厚文 编著

*

安徽科学技术出版社出版

(合肥市跃进路1号)

安徽省新华书店发行

安徽新华印刷厂印刷

*

开本: 787×1092 1/32 印张5.25 字数108,000

1982年2月第1版 1982年2月第1次印刷

印数1—4,600

统一书号: 13200·25 定价: 0.57元

前 言

在电磁场作用下，分子振动所产生的红外吸收光谱和拉曼光谱，通常统称为分子振动光谱。目前，分子振动光谱技术广泛地应用于新材料的制备、物质成分和结构的分析、激光技术和分子动力学等科学技术领域之中，已成为必不可少的近代实验技术之一。但是，如何从实验所测得的光谱数据中，正确地推断出我们所需要的分子的各种信息，这是实际工作中普遍遇到的困难。众所周知，分子振动光谱理论是解决这个问题的有效工具。本书的基本内容，就是系统地阐述分子的几何对称性质与分子振动光谱选择规律之间的关系，它是分子振动光谱理论中的主要课题之一。

分子振动光谱的理论基础是量子力学和群论。本书试图把量子力学的基本原理、群论和分子振动光谱有机地结合起来，使很少了解量子力学和群论的读者，也能够顺利地阅读，这不但可以加深对分子振动光谱的理解，而且也能够比较具体地了解处理分子振动的理论方法。

本书共分五章。第一章，以分子的对称性作为具体对象，介绍了群的基本概念，说明了确定分子所属对称点群的方法；第二章，结合分子简正振动的对称类型，阐述了群表示的理论；第三章，以分子振动能级、波函数和振动跃迁几率为具体课题，介绍了量子力学的基本原理；第四章，在所述群论和量子理论的基础上，进一步引入群的直积表示，导出

分子振动光谱的普遍选律；第五章，作为上述普遍选律的应用，详细地论述了基频、泛频和组频振动光谱的具体选律。

本书在编写过程中，曾得到中国化学学会和中国科学院长春应用化学研究所所长吴学周的帮助和指导，中国科技大学何天敬、黄复华两同志仔细地校对了初稿，在此一并致谢。

编 者

1981年7月

于合肥

目 录

第一章 分子对称性与对称点群.....	1
第一节 分子的对称性	1
第二节 群的基本概念	9
第三节 对称点群	14
第二章 群的不可约表示与分子的振动类型.....	24
第一节 分子的简正振动	24
第二节 群的矩阵表示	31
第三节 不可约表示的性质	45
第四节 简正振动的对称类型.....	57
第三章 分子振动能级和跃迁几率.....	68
第一节 分子振动的薛定谔方程	68
第二节 分子振动的能级和波函数	78
第三节 分子振动跃迁几率	86
第四章 群的直积表示与振动光谱的普遍选律.....	98
第一节 群的直积表示	99
第二节 红外吸收光谱的普遍选律	106
第三节 拉曼光谱的普遍选律	114
第五章 基频、泛频和组频振动光谱的选律	124
第一节 基频振动光谱的选律	124
第二节 泛频振动光谱的选律	134
第三节 组频振动光谱的选律	142
附录	
主要对称点群的特征标表	150
主要参考书	158

第一章 分子对称性与对称点群

第一节 分子的对称性

如果分子中所有相同类型的原子，在平衡构型时，在空间中的排布是对称的，就称此分子具有对称性。但是，为了更深入地理解分子对称性的概念及其作用，需要给分子的对称性做出严格的定义。

一 分子对称性的定义

如果分子相应于某一几何元素(点、线、面)完成某种运动后，所有原子在空间中的构型与运动前的构型是不可区分时，或者说处于等价构型时，我们就称此分子具有某种对称性。如图1—1所示，在 PCl_3 分子中，绕 OO' 直线转动 120° 角以后，全部原子在空间中的构型与转动前的原始构型是不可区分的，我们就称 PCl_3 分子具有绕 OO' 轴转动的对称性。

能够使分子处于等价构型的某种运动，叫做对称操作。在 PCl_3 分子中的上述转动，就是一种对称操作。完成对称操作所关联的几何元素，叫做对称元素。在 PCl_3 分子中的 OO' 直线，就是一个对称元素。对称元素和对称操作二者是不同

的事物，前者指的是几何元素，后者指的是运动。但是，二者又是不可分割的，是相互依存的。对称操作只有与对称元素相关联才能被定义；一个对称元素的存在，也只有通过相应的对称操作的存在才能表现出来。因此，在分子对称性的定义中，对称元素和对称操作是两个基本要素。

当某个分子与另一个分子比较，具有较多的对称元素或对称操作时，我们就称此分子具有较高的对称性。例如，尽管 PCl_3 分子与 BF_3 分子都是 XY_3 型分子，但是由于 PCl_3 是锥型的分子， BF_3 是平面型分子，前者含有 4 个对称元素，后者却含有 8 个对称元素，因此， BF_3 分子比 PCl_3 分子具有较高的对称性。

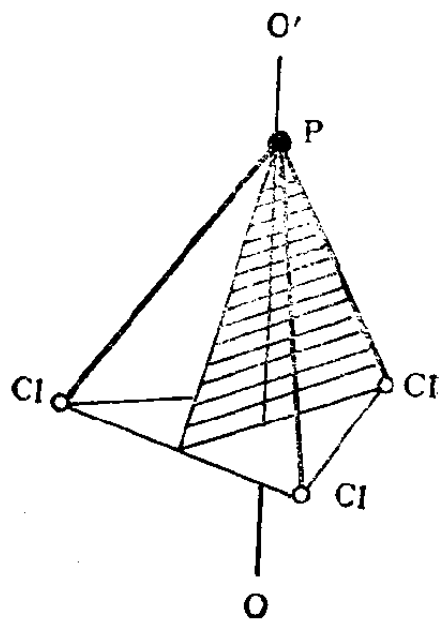


图1—1 对称元素和对称操作

二 对称元素和对称操作的类型

分子中的对称元素和对称操作，有如下四种基本类型。

1. 对称中心和反演操作。若取分子中某一点为直角坐标系的原点，那么在此坐标系中，每个原子的位置就可用坐标 (x, y, z) 来表示。例如，在正八面体的 AB_6 型分子中，可取 A 原子的体心位置为坐标原点；在平面型苯分子中，可取分子平面上的中心点为坐标原点。如果把分子中所有坐标取 (x, y, z) 和 $(-x, -y, -z)$ 的原子相互交换后，分子处于等价构型时，这个原点所在的点叫做对称中心，与此点相关联的上

述变换叫做反演操作，简称反演。对称中心和反演都用符号 i 表示。

一个对称中心只生成一个反演操作。完成 n 次反演的效果，可以写为 i^n 。通常把分子保持原状不动叫做恒等操作，用符号 I 表示。当 n 是偶数时， $i^n = I$ ；当 n 是奇数时， $i^n = i$ 。

2. 对称面和反映操作。在分子中取某一个平面，如图 1—1 所示，在 PCl_3 分子中取通过一个 P 原子与 Cl 原子的连线和另外两个 Cl 原子连线的中点所形成的平面，然后从每个原子向此平面作垂直线，把这条线向平面的反面延长相等的距离，并把原子移动到此线的另一端。若对分子中所有原子都完成了这种变换以后，得到了一个等价构型时，所用的平面叫做对称面，与此平面相关联的上述变换叫做反映操作，简称反映。显然， PCl_3 分子中的上述平面就是一个对称面，此分子中这样的对称面共有三个。对称面与反映操作都用符号 σ 表示。

一个对称面只生成一个反映操作。当 n 为偶数时 $\sigma^n = I$ ，当 n 为奇数时 $\sigma^n = \sigma$ 。

3. 真轴与真转动。在分子中取某一直线，当所有原子绕此直线转过某一角度后，得到一个等价构型时，所用的直线叫做真轴，绕此轴所完成的转动操作叫做真转动。

真轴用符号 C_n 表示，下标 n 表示此轴的阶数。在 PCl_3 分子中，得到等价构型所转过的角度可以是 120° 、 240° 和 360° ，其中得到等价构型的最小转角 $\theta = 120^\circ$ 。显然，连续实现 $\theta = 120^\circ$ 的转动三次以后，分子就回到了原始构型。一个真轴阶数的物理意义是：为了得到原始构型所必须重复的

最小转角为 θ 的转动操作的次数。也就是说，阶数 n 与最小转角 θ 之间有如下的关系：

$$n = \frac{2\pi}{\theta} \quad (1-1)$$

因此， PCl_3 分子中 OO' 真轴的阶数 $n=3$ ，可用符号 C_3 表示，叫做三重轴。

对于转角 $\theta = \frac{2\pi}{n}$ 的转动操作，也用符号 C_n 表示。但是，连续完成 m 次这样的对称操作，就要用符号 C_n^m 表示。在 PCl_3 分子中，绕上述 C_3 轴转动的三个对称操作可分别写为 C_3 、 C_3^2 和 C_3^3 ，它们分别对应于角度为 120° 、 240° 和 360° 的转动，显然 $C_3^3 = I$ 。

一般地说，一个 n 阶真轴 C_n ，可生成 n 个对称操作，它们是 C_n ， C_n^2 ， $C_n^3 \dots$ ， C_n^{n-1} ， $C_n^n = I$ 。

4. 非真轴与非真转动。在分子中取某一直线和垂直于此直线的一个面，如图 1—2 所示，在正四面体 AB_4 型分子中，可取 OO' 直线和垂直于此直线的平面 σ_h ，这个直线和平面本身可以是分子的对称元素，更重要的也可以不是分子的对称元素。当分子首先绕此直线转动，然后再相对垂直于此轴的平面反映，完成这两个操作后，可以得到一个等价构型时，我们就称此转动——反映操作为非真转动。实现这种操作所用的转动轴叫做非真轴。例如，在 AB_4 型分子中，如图 1—2 所示， OO' 轴线和 σ_h 平面都不是对称元素，也就是说，绕 OO' 轴转动 90° 角以后所得到的构型 I 与构型 I 不是等价的构型，再相对平面 σ_h 反映所得到的构型 II 与构型 I 也不是等价的构型，但是构型 II 与构型 I 却是等价的构型，表

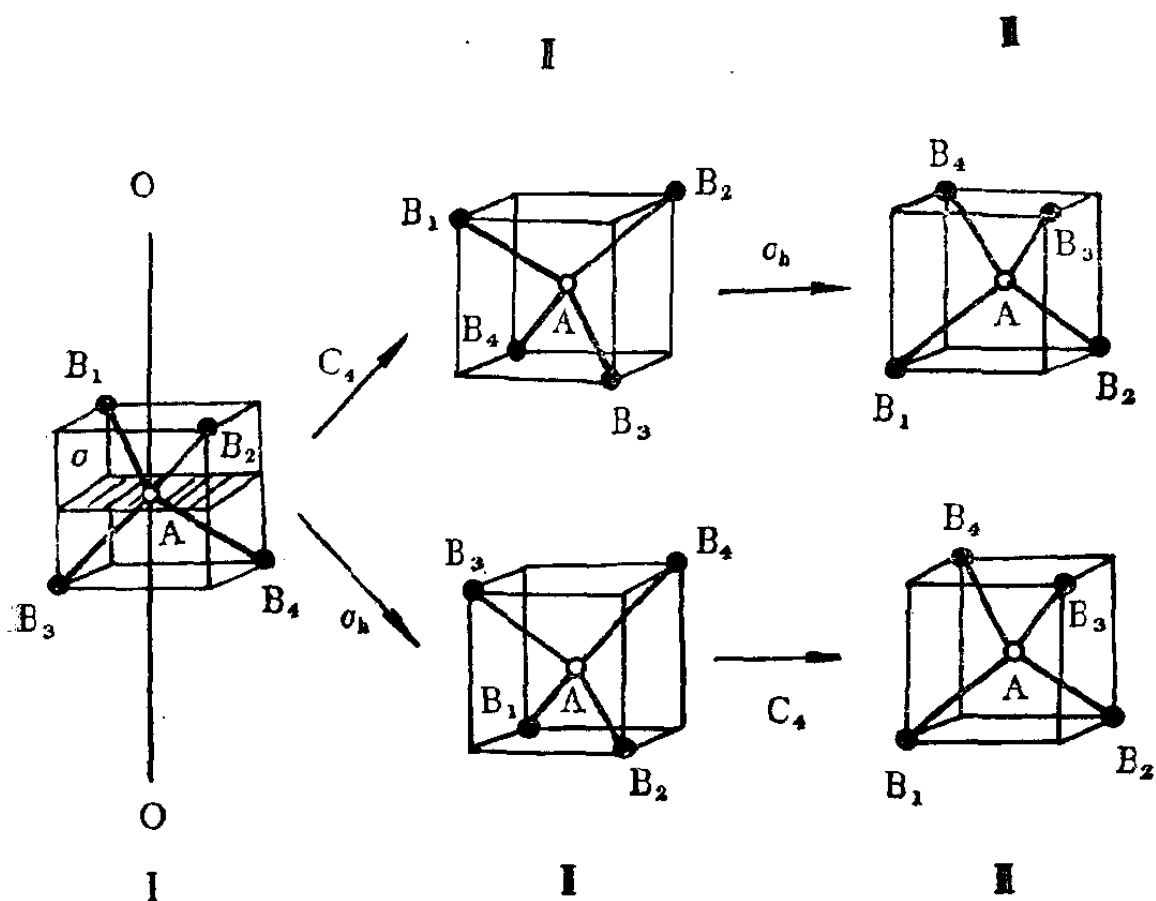


图1—2 AB_4 分子的 S_4 对称操作

明转动——反映整个过程的总的效果是一个对称操作，此时 OO' 轴叫做非真轴。

非真轴用 S_n 符号表示， n 是非真轴的阶数。一般的，非真转动用符号 S_n^n 表示。在 AB_4 型分子中的上述非真轴是 S_4 。尽管在非真转动中的转动不一定是一个对称操作，或者说所对应的转轴不一定是一个真轴，通常还是用符号 C_n 来表示这个转轴及其阶数，同理所用的平面用 σ_h 表示，下标 h 表示此平面垂直于转轴 C_n 。在 S_n 中的阶数 n ，同样由 C_n 中的 n 来确定，在上述例子中，分子绕 OO' 轴转动了 $\frac{2\pi}{4}$ 角度，所以此轴可用 C_4 符号表示，所对应的 S_n 轴为 S_4 。

非真转动 S_n 是连续完成 C_n 和 σ_h 两个操作的总的效果，可把它写为乘积的形式 $S_n = C_n \sigma_h$ 。实际上，非真转动 S_n 的效果与转动 C_n 和反映 σ_h 作用的先后次序无关，即 $S_n = C_n \sigma_h = \sigma_h C_n$ 。例如在 AB_4 型分子中，无论是先转动 C_4 然后反映 σ_h 所得到的构型 III，还是先反映 σ_h 然后转动 C_4 所得到的构型 III，如图 1—2 所示，二者是完全相同的。

一个 S_n 轴，当 n 为偶数时，可生成 n 个对称操作： $S_n, S_n^2, S_n^3, \dots, S_n^{n-1}, S_n^n = I$ 。例如， S_4 可生成 S_4, S_4^2, S_4^3, S_4^4 四个对称操作。按照 $S_4 = C_4 \sigma_h$ 的定义， $S_4^2 = C_4^2 \sigma_h^2 = C_4^2, S_4^4 = C_4^4 \sigma_h^4 = I$ ，这四个对称操作也可写为 S_4, C_4^2, S_4^3, I 。显然， $S_4^5 = S_4, S_4^6 = S_4^2, S_4^7 = S_4^3, \dots$ 与上述对称操作完全相同，或者说已经不是新的对称操作，所以只有上述四个对称操作与 S_4 轴相对应。

当 n 为奇数时，一个 S_n 轴可生成 $2n$ 个对称操作： $S_n, S_n^2, S_n^3, \dots, S_n^{2n-1}, S_n^{2n} = I$ 。例如， S_3 轴可生成 $S_3, S_3^2, S_3^3, S_3^4, S_3^5, S_3^6$ 六个对称操作。当 n 为奇数时，为什么有 $2n$ 个而不是 n 个对称操作呢？按照 $S_3 = C_3 \sigma_h$ 的定义，可得到下列结果：

$$\begin{aligned} S_3 \\ S_3^2 &= C_3^2 \sigma_h^2 = C_3^2 \\ S_3^3 &= C_3^3 \sigma_h^3 = \sigma_h \\ S_3^4 &= C_3^4 \sigma_h^4 = C_3 \\ S_3^5 \\ S_3^6 &= C_3^6 \sigma_h^6 = I \\ S_3^7 &= S_3 \\ S_3^8 &= S_3^2 = C_3^2 \end{aligned}$$

$$S_3^2 = S_3^3 = \sigma_h$$

.....

表明在 n 为奇数时, $S_3, S_3^2, S_3^3, S_3^4, S_3^5, S_3^6$ 是六个完全不同的对称操作, 只是从 S_3^7 起才重复上述六个操作。

三 分子全部对称操作集合的性质

一个分子所具有的全部不重复的对称操作, 可构成一个集合。在这个集合中的所有对称操作之间, 有着非常密切的关系, 可概述如下:

1. 封闭性。在分子全部对称操作的集合中, 任意两个对称操作的“乘积”仍然是属于这个集合中的一个对称操作, 这种性质叫做封闭性。所谓分子对称操作的“乘积”, 它的含义是对分子先后实行 A 和 B 两个对称操作的总效果, 与单独实行一个对称操作 C 的效果相同时, 就可称 $BA=C$ 。

例如, 在 PCl_3 分子中, 如图 1—3 所示, 它有一个 C_3 真轴和三个对称面, 它们分别用 $\sigma_v^{(1)}, \sigma_v^{(2)}, \sigma_v^{(3)}$ 来表示, 下标 V 表明这三个对称面都与 C_3 轴相平行, 上标 (1)、(2)、(3) 表明它们所处的不同位置。这四个对称元素所生成的全部不重复的对称操作有 $I, C_3, C_3^2, \sigma_v^{(1)}, \sigma_v^{(2)}, \sigma_v^{(3)}$, 共计六个。在这六个对称操作的集合中, 任意两个对称操作的乘积, 可由表 1—1 得出, 这种类

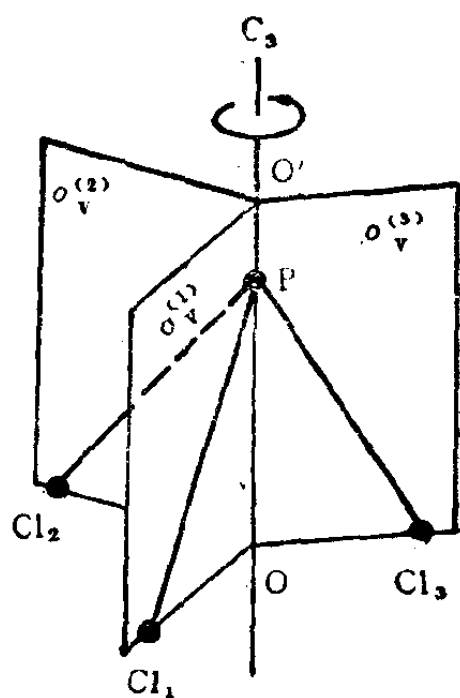


图1—3 PCl_3 的对称操作

型的表叫做对称操作的乘法表。在使用此乘法表时，按照先取列上的对称操作，后取行上的对称操作的乘法次序，在相应列和行的交叉点的位置上，就是它们的乘积所相应的对称操作。例如，由此表立刻可以得到 $C_3\sigma_v^{(1)}=\sigma_v^{(3)}$ 。这个乘法表也验证了对称操作集合的封闭性。

表 1—1 PCl_3 分子乘法

	I	C_3	C_3^2	$\sigma_v^{(1)}$	$\sigma_v^{(2)}$	$\sigma_v^{(3)}$
I	I	C_3	C_3^2	$\sigma_v^{(1)}$	$\sigma_v^{(2)}$	$\sigma_v^{(3)}$
C_3	C_3	C_3^2	I	$\sigma_v^{(3)}$	$\sigma_v^{(1)}$	$\sigma_v^{(2)}$
C_3^2	C_3^2	I	C_3	$\sigma_v^{(2)}$	$\sigma_v^{(3)}$	$\sigma_v^{(1)}$
$\sigma_v^{(1)}$	$\sigma_v^{(1)}$	$\sigma_v^{(2)}$	$\sigma_v^{(3)}$	I	C_3	C_3^2
$\sigma_v^{(2)}$	$\sigma_v^{(2)}$	$\sigma_v^{(3)}$	$\sigma_v^{(1)}$	C_3^2	I	C_3
$\sigma_v^{(3)}$	$\sigma_v^{(3)}$	$\sigma_v^{(1)}$	$\sigma_v^{(2)}$	C_3	C_3^2	I

2. 单值性。在分子对称操作集合中，任取三个对称操作 A, B, C ，把它们按照 ABC 的次序相乘，那么它们可以先 (AB) 组合起来，也可以先 (BC) 组合起来，然后按照给定的次序 ABC 完成最后的运算。按照 $(AB)C$ 和 $A(BC)$ 不同组合方式所得到的最后结果是否相同呢？事实表明二者有相同的结果，即：

$$(AB)C=A(BC)=ABC$$

例如，由表 1—1 可以得到：

$$(C_3\sigma_v^{(1)})C_3^2=\sigma_v^{(3)}C_3^2=\sigma_v^{(2)}$$

$$C_3(\sigma_v^{(1)}C_3^2)=C_3\sigma_v^{(1)}=\sigma_v^{(2)}$$

这就说明，三个对称操作相乘有唯一确定的值，与它们如何

进行组合的方式无关，可把分子对称操作集合的这种性质叫做单值性。显然，如果 $(AB)C \neq A(BC)$ ，那么 ABC 连续操作可以有两种效果，这就失去了对称操作 ABC 的意义。

这种性质也是表明分子对称操作间的乘法服从结合律。因此，多于三个以上的对称操作的连续作用，也可以利用乘法表一步一步的完成。

3. 可逆性。在分子对称操作集合中取任意一个对称操作，总可以在此集合中找到另一个对称操作，它的作用正好抵消前者的效果。例如， PCl_3 分子中，取 C_3 操作，就可以找到另一个对称操作 C_3^2 ，它的作用正好抵消 C_3 的效果，也就是说， $C_3^2 C_3 = I$ ，相当于分子没有发生转动。我们称 C_3^2 是 C_3 的逆操作，通常用 C_3^{-1} 符号表示，即 $C_3^{-1} = C_3^2$ 。分子对称操作集合的这种性质叫做可逆性。

一般地说，若取任一对称操作 R ，它的逆操作用 R^{-1} 表示，那么 R^{-1} 抵消 R 的效果，可以用下式表达：

$$R^{-1}R = I \quad \text{或} \quad RR^{-1} = I$$

第二节 群的基本概念

在本节中，介绍群的基本概念。在此基础上，我们会认识到分子全部对称操作构成一个对称群。这就使我们不但可以用群的语言进一步描述分子的对称性，而且可以用群的理论方法研究分子对称性的作用。

一 群的定义

按照一定运算规律，相互联系着的一些元素的集合叫做群。

在这个定义中的“元素”，可以是数、对称操作、矩阵等不同的事物。在此集合中元素的数目，可以是有限个，也可以是无限个。包含有限个元素的群叫做有限群，包含无限个元素的群叫做无限群。有限群中元素的数目称为群的阶，用符号 h 表示。在讨论群的一般性质时，不必指明构成它的元素是什么，或赋予这些元素以任何物理意义。在本书中，主要涉及的群的元素是分子的对称操作，由它们所构成的群，简称为对称群。

若使一组元素的集合成为群，这些元素之间必须满足如下的运算规律：

1. 群中任意两个元素的乘积也是群的一个元素，或者说，组成群的元素的集合是封闭的。

所谓群中元素的“乘积”，并不一定是初等代数或算术中乘法的含义，它是代表两个元素的一种组合过程，组成群的元素的具体性质不同，这种组合过程的具体含义也就不同，或者说，“乘积”所指的具体运算过程是不同的。例如，组成群的元素是对称操作，那么“乘积”所代表的运算是连续操作过程。如果取所有整数，包含零在内作为一个集合，可以证明这个集合是一个群。在这个群中的“乘积”，实际上是相加的组合过程，因为从此集合中任取两个元素，比如 2 和 3，它们相加 $2 + 3 = 5$ 仍然是一个整数，它也属于这个集合，从而满足群的要求。

在群中，元素的乘法不一定服从交换律，即：

$$AB \neq BA$$

若在某些群中，元素相乘服从交换律时，即：

$$AB = BA$$

这种群叫做阿贝尔群。

2. 群中元素的乘法服从结合律，即

$$(AB)C = A(BC) \quad (1-2)$$

也就是说，群中任意个元素的连乘 ABC 具有唯一确定的值，与按照什么方式进行组合无关。但是必须指出， ABC 的先后作用次序是不能改变的，因为乘法的交换律不一定满足。

3. 群中必含有一个恒等元素 I 。若 R 是群中的任意一个元素，恒等元素 I 的意义是它作用到 R 上以后，不使 R 发生变化，即：

$$IR = R \quad \text{或} \quad RI = R \quad (1-3)$$

4. 群中每个元素 R ，都有一个逆元素 R^{-1} 存在，使之满足

$$RR^{-1} = R^{-1}R = I \quad (1-4)$$

总之，群的本质不在于构成群的元素是什么，而在于它们必须服从上述的四项运算规则。这些运算规则反映了群中各元素间的内在联系。正如本章第一节中所述，分子全部对称操作的集合满足群的四项规则，因此它构成一个群。所有整数的集合，已如上述，对于加法组合过程，它满足群的规则 1；可取恒等元素为“0”，因为 $0 + n = n + 0 = n$ ，满足群的规则 3，此处 n 代表任何整数；结合律也是成立的，例如， $2 + 3 + 5 = (2 + 3) + 5 = 2 + (3 + 5)$ ；任意整数 n 的逆元素是 $-n$ ，因为 $n + (-n) = 0$ ，满足了群的规则 4，因此，所